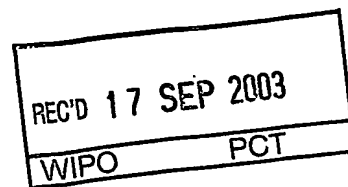


Best Available Copy



#2

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 32 081.0

Anmeldetag: 15. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: Basell Polyolefine GmbH, Wesseling/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung geträgerter Katalysatorsysteme

IPC: C 08 F 4/642

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 20. Februar 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Verfahren zur Herstellung geträgerter Katalysatorsysteme

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorfeststoffs zur Olefinpolymerisation, erhältlich durch Kontaktieren von mindestens einer Organoübergangsmetallverbindung, mindestens einer Organometallverbindung, mindestens einer organischen Verbindung mit mindestens einer aktiven Wasserstoff enthaltenden funktionellen Gruppe, mindestens einer Lewis-Base und mindestens einem Träger, die Verwendung der Katalysatorfeststoffe zur Olefinpolymerisation, Katalysatorfeststoffe erhältlich nach diesen Verfahren, Katalysatorsysteme enthaltend diese Katalysatorfeststoffe und Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, bei denen diese Katalysatorfeststoffe eingesetzt werden.

- 15 Organoübergangsmetallverbindungen wie Metallocenkomplexe sind als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation von großem Interesse, weil sich mit ihnen Polyolefine synthetisieren lassen, die mit herkömmlichen Ziegler-Natta-Katalysatoren nicht zugänglich sind. Beispielsweise führen solche Single-Site-Katalysatoren zu Polymeren mit einer engen Molmassenverteilung und einem einheitlichen Comonomereinbau. Damit diese bei Polymerisationsverfahren in der Gasphase oder in Suspension erfolgreich eingesetzt werden können, ist es oftmals von Vorteil, daß die Metallocene in Form eines Feststoffs eingesetzt werden, d.h. daß sie auf einen festen Träger aufgebracht werden. Weiterhin sollten die geträgerten Katalysatoren eine hohe Produktivität aufweisen und zu Polymerisaten mit guter Morphologie führen, wobei es für das letztgenannte extrem nachteilig ist, wenn während der Polymerisation Bestandteile des Katalysatorsystems vom Katalysatorfeststoff abgelöst werden ("ausbluten").

- 25 Damit Organoübergangsmetallverbindungen wie Metallocenkomplexe als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation wirksam sind, ist es notwendig, diese mit weiteren, als Cokatalysatoren dienenden Verbindungen umzusetzen. Eine häufig eingesetzte Klasse von Cokatalysatoren sind Alumoxane wie Methylalumoxan (MAO). Diese haben allerdings den Nachteil, daß sie in hohem Überschuß eingesetzt werden müssen. Weiterhin können als Cokatalysatoren auch Verbindungen eingesetzt werden, die Organoübergangsmetallverbindungen in kationische Komplexe überführen, wobei diese in stöchiometrischen oder nahezu stöchiometrischen Verhältnissen eingesetzt werden können.

- 35 WO 96/04319, WO 96/23005 und WO 99/33881 beschreiben Katalysatorsysteme, bei deren Herstellung zunächst ein Träger mit einer Lewis-Base und einer als Cokatalysator wirkenden Lewis-Säure wie Trispentafluorphenylboran umgesetzt wird. Anschließend wird der modifizierte Träger, bei dem die Lewis-Säure kovalent an das Trägermaterial gebunden ist, mit einem Metallocen oder einer Mischung aus einem Metallocen und einer Organometallverbindung umgesetzt.

40

Zur Herstellung der Katalysatorsysteme werden jedoch keine organischen Verbindungen mit aktiven Wasserstoff enthaltenden funktionellen Gruppen eingesetzt.

5 Die WO 00/64906 offenbart Katalysatorsysteme, bei denen ein Metallocen, eine Organometallverbindung und eine Verbindung, die durch Reaktion einer Organometallverbindung mit einer organischen Verbindung mit aktiven Wasserstoff enthaltenden funktionellen Gruppen erhältlich ist, mit einem Träger in Kontakt gebracht werden. Bei der Herstellung der Katalysatorsysteme werden jedoch keine Lewis-Basen verwendet.

10 Die EP-A 1 153 938 beschreibt Katalysatorsysteme, bei denen zunächst ein modifizierter Träger durch Umsetzung eines Trägers mit einer Organometallverbindung und einer organischen Verbindung mit aktiven Wasserstoff enthaltenden funktionellen Gruppen oder einer Lewis-Base hergestellt wird. Der modifizierte Träger wird dann mit einer Organoübergangsmetallverbindung und einer weiteren Organometallverbindung in Kontakt gebracht.

15

In der WO 99/40129, der WO 00/62928 und der WO 01/47635 sind Katalysatorsysteme beschrieben, die ein Metallocen, eine Lewis-Base, einen Träger und eine Verbindung, die durch Reaktion einer Organometallverbindung mit einer organischen Verbindung mit aktiven Wasserstoff enthaltenden funktionellen Gruppen erhältlich ist, enthalten. Weiterhin kann zusätzlich noch eine Organometallverbindung enthalten sein. Die WO 01/90112 beschreibt Katalysatorsysteme, die als Cokatalysator das Umsetzungsprodukt einer Organometallverbindung mit einer wasserhaltigen, mindestens zwei aktiven Wasserstoff enthaltende funktionelle Gruppen wie OH-Gruppen aufweisenden Verbindung enthalten. Die Katalysatorsysteme können neben einer Organoübergangsmetallverbindung auch einen Träger und eine Hauptgruppenalkylverbindung enthalten. Weiterhin können sie zusätzlich auch eine Lewis-Base enthalten. Hergestellt werden diese Katalysatorsysteme jeweils indem zunächst die Lewis-Base und das Reaktionsprodukt der Organometallverbindung mit der organischen Verbindung mit aktiven Wasserstoff enthaltenden funktionellen Gruppen mit dem Träger umgesetzt werden und anschließend der isolierte, gewaschene und getrocknete modifizierte Trägerfeststoff mit einer Suspension oder Lösung des Metallocens und optional der Organometallverbindung in Kontakt gebracht wird.

20

25

30

Der Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorfeststoff zur Olefinpolymerisation zu finden, das weniger aufwendig ist und weniger Reinigungsschritte erfordert. Es sollten Katalysatorfeststoffe mit einer erhöhten Polymerisationsaktivität erhältlich sein bzw. es sollte für eine gute Polymerisationsaktivität der Katalysatorfeststoffe lediglich eine geringere Menge an teuren Einsatzstoffen wie borhaltigen Verbindungen oder Übergangsmetallverbindungen benötigt werden.

35

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorfeststoffs zur Olefinpolymerisation, erhältlich durch Kontaktieren von

- 5
- A) mindestens einer Organoübergangsmetallverbindung,
 - B) mindestens einer Organometallverbindung,
 - C) mindestens einer organischen Verbindung mit mindestens einer aktiven Wasserstoff enthaltenden funktionellen Gruppe,
 - 10 D) mindestens einer Lewis-Base und
 - E) mindestens einem Träger,
- 15 gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Komponenten in beliebiger Reihenfolge zusammengegeben werden, ohne daß eine Aufarbeitung einer der zwischenzeitlich vorliegenden Mischungen durchgeführt wird.

Weiterhin wurden die Verwendung der Katalysatorfeststoffe zur Olefinpolymerisation, Katalysatorfeststoffe erhältlich nach diesen Verfahren, Katalysatorsysteme enthaltend diese Katalysatorfeststoffe und Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, bei denen diese Katalysatorfeststoffe eingesetzt werden, gefunden.

25 Die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatorfeststoffe eignen sich zur Polymerisation von Olefinen und vor allem zur Polymerisation von α -Olefinen, d.h. Kohlenwasserstoffen mit endständigen Doppelbindungen. Geeignete Monomere können funktionalisierte olefinisch ungesättigte Verbindungen wie Ester- oder Amidderivate der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise Acrylate, Methacrylate oder Acrylnitril sein. Bevorzugt sind unpolare olefinische Verbindungen, worunter auch arylsubstituierte α -Olefine fallen. Besonders bevorzugte α -Olefine sind lineare oder

30 verzweigte C_2-C_{12} -1-Alkene, insbesondere lineare C_2-C_{10} -1-Alkene wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen oder verzweigte C_2-C_{10} -1-Alkene wie 4-Methyl-1-penten, konjugierte und nicht konjugierte Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, oder 1,7-Octadien oder vinylaromatische Verbindungen wie Styrol oder substituiertes Styrol. Es können auch Gemische aus verschiedenen α -Olefinen polymerisiert werden.

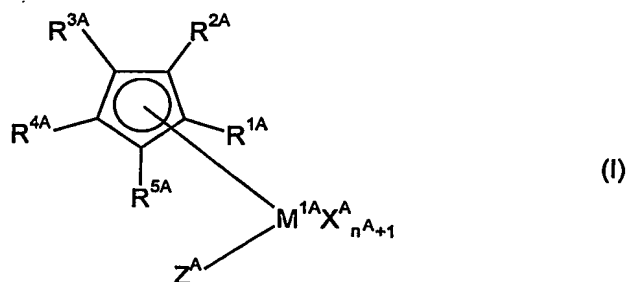
35 Geeignete Olefine sind auch solche, bei denen die Doppelbindung Teil einer cyclischen Struktur ist, die ein oder mehrere Ringsysteme aufweisen kann. Beispiele hierfür sind Cyclopenten, Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen oder Diene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, Norbornadien oder Ethylnorbornadien.

Es können auch Gemische aus zwei oder mehreren Olefinen polymerisiert werden.

Insbesondere lassen sich die erfindungsgemäßen Katalysatorfeststoffe zur Polymerisation oder Copolymerisation von Ethylen oder Propylen einsetzen. Als Comonomere bei der Ethylenpolymerisation werden bevorzugt C₃-C₈- α -Olefine, insbesondere 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen und/oder 1-Octen verwendet. Bevorzugte Comonomere bei der Propylenpolymerisation sind Ethylen und/oder 1-Buten.

Als Organoübergangsmetallverbindung A) kommen prinzipiell alle organische Gruppen enthaltenden Verbindungen der Übergangsmetalle der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems oder der Lanthaniden in Betracht, die bevorzugt nach Reaktion mit den Komponenten B) bis E) für die Olefinpolymerisation aktive Katalysatoren bilden. Üblicherweise handelt es sich hierbei um Verbindungen, bei denen mindestens ein ein- oder mehrzähniger Ligand über Sigma- oder Pi-Bindung an das Zentralatom gebunden ist. Als Liganden kommen sowohl solche in Betracht, die Cyclopentadienylreste enthalten, als auch solche, die frei von Cyclopentadienylresten sind. In Chem. Rev. 2000, Vol. 100, Nr. 4 wird eine Vielzahl solcher für die Olefinpolymerisation geeigneter Verbindungen A) beschrieben. Weiterhin sind auch mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe für die Olefinpolymerisation geeignet.

Geeignete Organoübergangsmetallverbindungen A) sind insbesondere solche mit mindestens einem Cyclopentadienyltyp-Liganden, wobei die mit zwei Cyclopentadienyltyp-Liganden gemeinhin als Metallocenkomplexe bezeichnet werden. Von den Organoübergangsmetallverbindungen A) mit mindestens einem Cyclopentadienyltyp-Liganden eignen sich besonders solche der allgemeinen Formel (I)



in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

M^{1A} Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, sowie Elemente der 3. Gruppe des Periodensystems und der Lanthaniden,

X^{1A}

gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_6 - C_{15} -Aryl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, $-OR^{6A}$ oder $-NR^{6A}R^{7A}$ bedeuten oder zwei Reste X^A miteinander verbunden sind und beispielsweise für einen substituierten oder unsubstituierten Dienliganden, insbesondere einen 1,3-Dienliganden, oder eine Biaryloxygruppierung stehen, wobei

5

 R^{6A} und R^{7A}

C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 16 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 21 C-Atomen im Arylrest ist,

10

 n^A

1, 2 oder 3 ist, wobei n^A entsprechend der Wertigkeit von M den Wert aufweist, bei dem der Metallocenkomplex der allgemeinen Formel (I) ungeladen vorliegt,

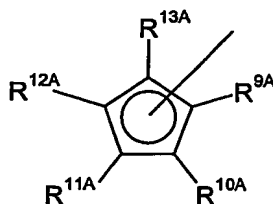
15 R^{1A} bis R^{5A}

unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{22} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, die ihrerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein können, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{22} -Aryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, $-NR^{8A}_2$, $-N(SiR^{8A}_3)_2$, $-OR^{8A}$, $-OSiR^{8A}_3$, $-SiR^{8A}_3$, wobei die Reste R^{1A} bis R^{5A} auch durch Halogen substituiert sein können und/oder je zwei Reste R^{1A} bis R^{5A} , insbesondere benachbarte Reste, mit den sie verbindenden Atomen zu einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring oder einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält, verbunden sein können, wobei

20

25 R^{8A}

gleich oder verschieden C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_6 - C_{10} -Aryloxy sein kann und

30 Z^A für X^A oder

steht,

wobei die Reste

35

 R^{9A} bis R^{13A}

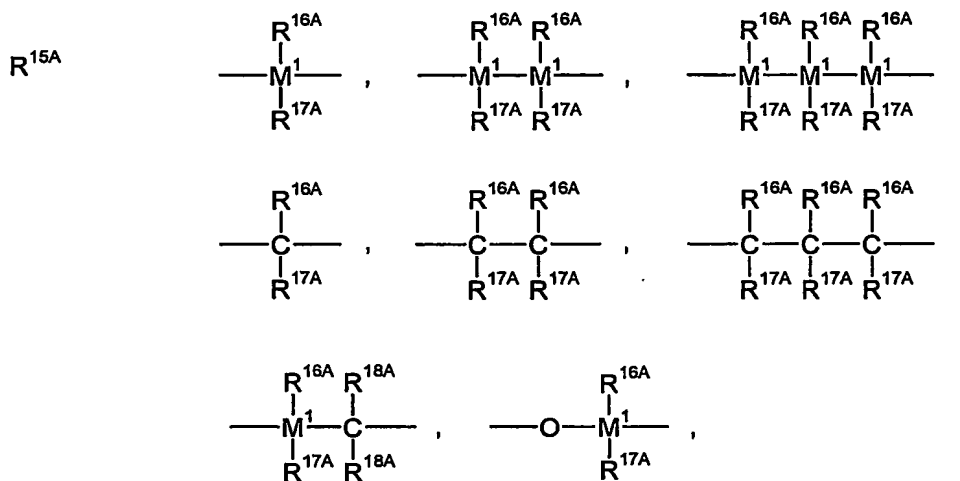
unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{22} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, die ihrerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein können, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{22} -Aryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, $-NR^{14A}_2$, $-N(SiR^{14A}_3)_2$, $-OR^{14A}$, $-OSiR^{14A}_3$, $-SiR^{14A}_3$, wobei die Reste R^{1A} bis

40

R^{5A} auch durch Halogen substituiert sein können und/oder je zwei Reste R^{1A} bis R^{5A} , insbesondere benachbarte Reste, mit den sie verbindenden Atomen zu einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring oder einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält, verbunden sein können, wobei

R^{14A} gleich oder verschieden C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_6 - C_{10} -Aryloxy sein kann,

oder wobei die Reste R^{4A} und Z^A gemeinsam eine Gruppierung $-R^{15A}_vA^A-$ bilden, in der



$-BR^{16A}-$, $-(BNR^{16A}R^{17A})-$, $-AIR^{16A}-$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$,
 $-SO-$, $-SO_2-$, $-NR^{16A}-$, $-CO-$, $-PR^{16A}-$ oder $-(POR^{16A})-$ ist,

wobei

R^{16A} , R^{17A} und R^{18A} gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Trimethylsilylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_7 - C_{15} -Alkylaryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und

M^{2A} Silicium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silicium ist,

A^A $-O-$, $-S-$, $-NR^{19A}-$, $-PR^{19A}-$, $-O-R^{19A}$, $-NR^{19A}_2$, $-PR^{19A}_2$

5 oder ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches Ringsystem bedeutet, mit

R^{19A} unabhängig voneinander C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, C_3-C_{10} -Cycloalkyl, C_7-C_{18} -Alkylaryl oder $-Si(R^{20A})_3$,

10

R^{20A} Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, das seinerseits mit C_1-C_4 -Alkylgruppen substituiert sein kann oder C_3-C_{10} -Cycloalkyl,

V^A 1 oder, falls A^A ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches Ringsystem ist, 1 oder 0

15

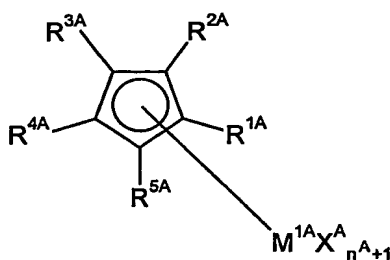
oder wobei die Reste R^{4A} und R^{12A} gemeinsam eine Gruppierung $-R^{15A}-$ bilden.

Bevorzugt sind die Reste X^A in der allgemeinen Formel (I) gleich, bevorzugt Fluor, Chlor, Brom, C_1-C_7 -Alkyl oder Arylalkyl, insbesondere Chlor, Methyl oder Benzyl.

20

Von den Organoübergangsmetallverbindungen der allgemeinen Formel (I) sind

25



(Ia),

30

35

40

5

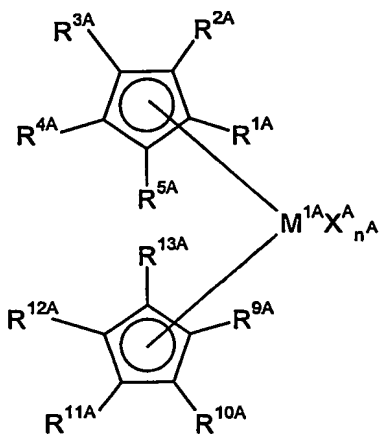
10

15

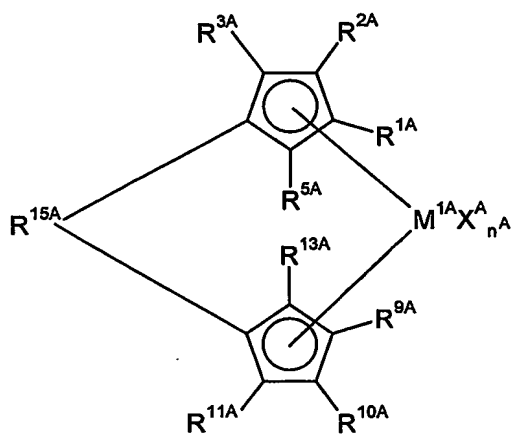
20

25

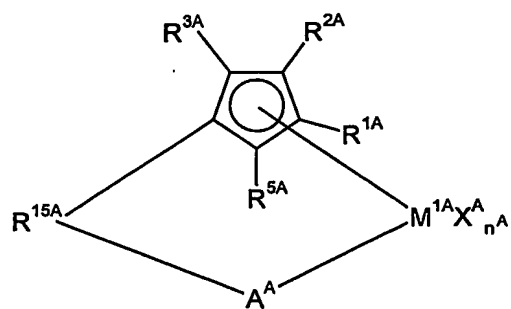
30



(Ib),



(Ic) und



(Id)

bevorzugt.

Von den Verbindungen der Formel (Ia) sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in denen

35

 M^{1A}

Titan oder Chrom,

 X^A Chlor, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Alkoxy oder Aryloxy

40

n^A die Zahl 1 oder 2 und

R^{1A} bis R^{5A} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten oder zwei benachbarte Reste R^{1A} bis R^{5A} mit den sie verbindenden Atomen einen substituierten oder unsubstituierten ungesättigten sechsgliedrigen Ring bilden.

Von den Metallocenen der Formel (Ib) sind als bevorzugt diejenigen zu nennen, bei denen

M^{1A} für Titan, Zirkonium, Hafnium oder Chrom steht,

X^A Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl oder Benzyl bedeuten, oder zwei Reste X für einen substituierten oder unsubstituierten Butadienliganden stehen,

n^A 1 oder 2, bevorzugt 2 ist oder, falls M^{1A} für Chrom steht, 0 bedeutet,

R^{1A} bis R^{5A} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, $-NR^{8A}_2$, $-OSiR^{8A}_3$, $-SiR^{8A}_3$ oder $-Si(R^{8A})_3$ und

R^{9A} bis R^{13A} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, $-NR^{8A}_2$, $-OSiR^{8A}_3$, $-SiR^{8A}_3$ oder $-Si(R^{8A})_3$

oder jeweils zwei Reste R^{1A} bis R^{5A} und/oder R^{9A} bis R^{13A} zusammen mit dem Cyclopentadienylring ein Indenyl- oder substituiertes Indenyl-System bedeuten.

Insbesondere sind die Verbindungen der Formel (Ib) geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind.

Beispiele für besonders geeignete Verbindungen der Formel (Ib) sind

Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(ethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(1-n-butyl-3-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(indenyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid und

Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid

sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Von den Metallocenen der Formel (Ic) sind diejenigen besonders geeignet, in denen

- 5 R^{1A} und R^{9A} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkylgruppen stehen,
- R^{5A} und R^{13A} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen,
- 10 R^{3A} und R^{11A} C_1 - C_4 -Alkyl und
- R^{2A} und R^{10A} Wasserstoff bedeuten
- oder
- 15 zwei benachbarte Reste R^{2A} und R^{3A} sowie R^{10A} und R^{11A} gemeinsam für 4 bis 44 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen,
- R^{15A} für $-M^{2A}R^{16A}R^{17A}-$ oder $-CR^{16A}R^{17A}-CR^{16A}R^{17A}-$ steht oder $-BR^{16A}-$ oder $-BNR^{16A}R^{17A}-$ bedeutet,
- 20 M^{1A} für Titan, Zirkonium oder Hafnium und
- X^A gleich oder verschieden für Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl, Benzyl, Phenyl oder C_7 - C_{15} -Alkylaryloxy stehen.
- 25 Insbesondere geeignete Verbindungen der Formel (Ic) sind solche der Formel (Ic')

30

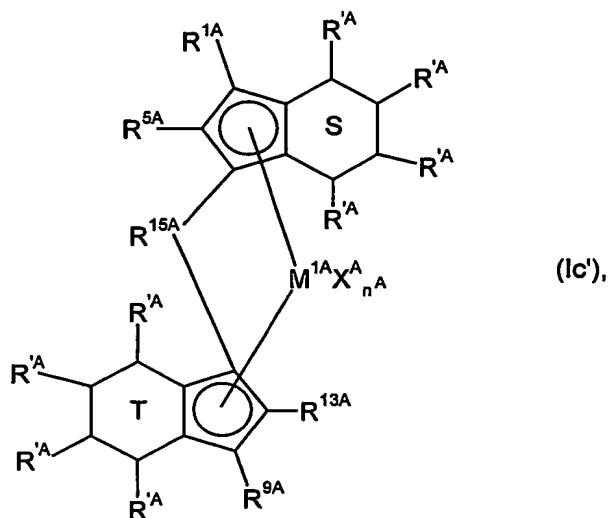
35

40

5

10

15 in der



20

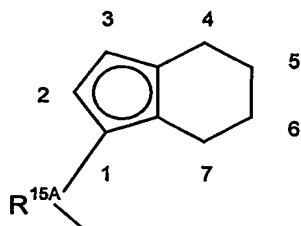
die Reste R^A gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Isopropyl oder Cyclohexyl, C_6 - C_{20} -Aryl, bevorzugt Phenyl, Naphthyl oder Mesityl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, bevorzugt 4-tert.-Butylphenyl oder 3,5-Di-tert.-butylphenyl, oder C_8 - C_{40} -Arylalkenyl bedeuten,

R^{5A} und R^{13A} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl oder tert.-Butyl, stehen,

25 und die Ringe S und T gleich oder verschieden, gesättigt, ungesättigt oder teilweise gesättigt sind.

Die Indenyl- bzw. Tetrahydroindenylliganden der Metallocene der Formel (Ic') sind bevorzugt in 2-, 2,4-, 4,7-, 2,4,7-, 2,6-, 2,4,6-, 2,5,6-, 2,4,5,6- oder 2,4,5,6,7-Stellung, insbesondere in 30 2,4-Stellung substituiert, wobei für den Substitutionsort die folgende Nomenklatur gilt:

35



40

Als Komplexverbindungen (Ic') werden bevorzugt verbrückte Bis-Indenyl-Komplexe in der Rac- oder Pseudo-Rac-Form eingesetzt, wobei es sich bei der pseudo-Rac-Form um solche Komplexe handelt, bei denen die beiden Indenyl-Liganden ohne Berücksichtigung aller anderen Substituenten des Komplexes relativ zueinander in der Rac-Anordnung stehen.

5

Beispiele für besonders geeignete Metallocene (Ic) und (Ic') sind u.a.

Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,

10

Ethylenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,

Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

15

Dimethylsilandiylbis(3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-isopropylindenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-tert.butylindenyl)zirkoniumdichlorid,

Diethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdibromid,

20

Dimethylsilandiylbis(3-methyl-5-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid

25

Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,

Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,

Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,

Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,

Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)hafniumdichlorid,

30

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

35

Dimethylsilandiylbis(2-i-butyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(9-phenanthryl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2,7-dimethyl-4-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

40

- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-[p-trifluormethylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-[3',5'-dimethylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Diethylsilandiylbis(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 5 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 10 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-
 zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]-
 indenyl)zirkoniumdichlorid,
 15 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-ethyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-
 zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[3',5'-bis-tert.butylphenyl]-
 indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[1'-naphthyl]indenyl)-
 20 zirkoniumdichlorid und
 Ethylen(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-
 zirkoniumdichlorid

- sowie die entsprechenden Dimethyl-, Monochloromono(alkylaryloxy)- und Di-(alkylaryloxy)-
 25 zirkoniumverbindungen.

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (Id) sind als besonders geeignet diejenigen zu
 nennen, in denen

- 30 M^{1A} für Titan oder Zirkonium, insbesondere Titan, und
 X^A für Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl stehen oder zwei Reste X für einen sub-
 stituierten oder unsubstituierten Butadienliganden stehen,
 35 R^{15A} für $-SiR^{16A}R^{17A}-$ oder $-CR^{16A}R^{17A}-CR^{16A}R^{17A}-$ und,
 A^A für $-O-$, $-S-$ oder $-NR^{19A}-$ steht,

R^{1A} bis R^{3A} und R^{5A} für Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, bevorzugt Methyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - C_{15} -Aryl oder $-\text{Si}(\text{R}^{8A})_3$ stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen, wobei besonders bevorzugt alle R^{1A} bis R^{3A} und R^{5A} Methyl sind.

5

Eine andere Gruppe von Verbindungen der Formel (Id), die besonders geeignet sind, die diejenigen in den

M^{1A} für Titan oder Chrom bevorzugt in der Oxidationsstufe III und

10

X^A für Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl stehen oder zwei Reste X^A für einen substituierten oder unsubstituierten Butadienliganden stehen,

R^{15A} für $-\text{SiR}^{16A}\text{R}^{17A}-$ oder $-\text{CR}^{16A}\text{R}^{17A}-\text{CR}^{16A}\text{R}^{17A}-$ und,

15

A^A für $-\text{O}-\text{R}^{19A}$, $-\text{NR}^{19A}_2$, $-\text{PR}^{19A}_2$ steht,

R^{1A} bis R^{3A} und R^{5A} für Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - C_{15} -Aryl oder $-\text{Si}(\text{R}^{8A})_3$ stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen.

20

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal oder Chrom, bevorzugt ist.

25

Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

Weitere geeignete Organoübergangsmetallverbindungen A) sind Metallocene mit mindestens einem Liganden, der aus einem Cyclopentadienyl oder Heterocyclopentadienyl mit einem ankondensierten Heterocyclus gebildet wird, wobei in den Heterocyclen mindestens ein C-Atom durch ein Heteroatom bevorzugt aus der Gruppe 15 oder 16 des Periodensystems und insbesondere durch Stickstoff oder Schwefel ersetzt ist. Derartige Verbindungen sind beispielsweise in der WO 98/22486 beschrieben. Dies sind insbesondere

35

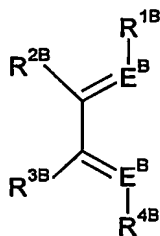
Dimethylsilandiyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-4-hydroazulenyl)zirkoniumdichlorid und

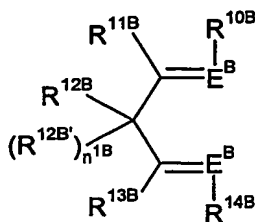
40

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-4-hydroazulenyl)zirkoniumdichlorid.

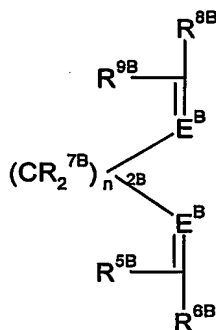
Erfindungsgemäß geeignete Organoübergangsmetallverbindung A) sind auch Übergangsmetallkomplexe mit mindestens einem Liganden der allgemeinen Formeln (IIa) bis (IIe),



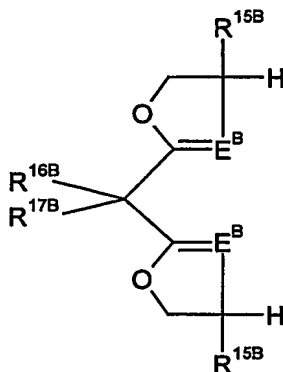
(IIa)



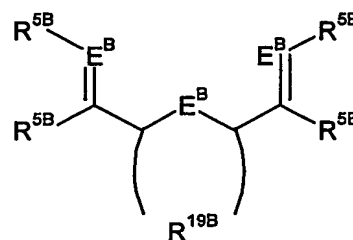
(IIc)



(IIb)



(IIId)



(IIe)

wobei das Übergangsmetall ausgewählt ist aus den Elementen Ti, Zr, Hf, Sc, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Pd, Pt oder ein Element der Seltenerd-Metalle. Bevorzugt sind hierbei Verbindungen mit Nickel, Eisen, Kobalt und Palladium als Zentralmetall.

E^B ist ein Element der 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt N oder P, wobei N besonders bevorzugt ist. Die zwei oder drei Atome E^B in einem Molekül können dabei gleich oder verschieden sein.

Die Reste R^{1B} bis R^{19B} , die innerhalb eines Ligandsystems der Formel (IIa) bis (IIe) gleich oder verschieden sein können, stehen dabei für folgende Gruppen:

R^{1B} und R^{4B}

unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, bevorzugt sind dabei Kohlenwasserstoffreste bei denen das dem Element E^B benachbarte Kohlenstoffatom mindestens mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden ist.

- 5 R^{2B} und R^{3B} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, wobei R^{2B} und R^{3B} auch zusammen ein Ringsystem bilden können, in dem auch ein oder mehrere Heteroatome vorhanden sein können,
- 10 R^{6B} und R^{8B} unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
- 10 R^{5B} und R^{9B} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
- wobei R^{6B} und R^{5B} bzw. R^{8B} und R^{9B} auch zusammen ein Ringsystem bilden können,
- 15 R^{7B} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, wobei zwei R^{7A} auch zusammen ein Ringsystem bilden können,
- 20 R^{10B} und R^{14B} unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
- 25 R^{11B} , R^{12B} , $R^{12B'}$ und R^{13B} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, wobei auch zwei oder mehr geminale oder vicinale Reste R^{11B} , R^{12B} , $R^{12B'}$ und R^{13B} zusammen ein Ringsystem bilden können,
- 30 R^{15B} und R^{18B} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
- 30 R^{16B} und R^{17B} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
- 35 R^{19B} für einen organischen Rest, der ein 5- bis 7-gliedriges substituiertes oder unsubstituiertes, insbesondere ungesättigtes oder aromatisches heterocyclisches Ringsystem bildet, insbesondere zusammen mit E^B ein Pyridin-System,
- 40 n^{1B} für 0 oder 1, wobei für Verbindungen der Formel (IIc) für n^{1B} gleich 0 negativ geladen ist und

n^{2B}

für eine ganze Zahl zwischen 1 und 4, bevorzugt 2 oder 3.

Besonders geeignete Übergangsmetallkomplexe mit Liganden der allgemeinen Formeln (IIa) bis (IId) sind beispielsweise Komplexe der Übergangsmetalle Fe, Co, Ni, Pd oder Pt mit Liganden der Formel (IIa). Besonders bevorzugt sind Diiminkomplexe des Ni oder Pd, z.B.:

- Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadien-palladiumdichlorid,
Di(di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldichlorid,
Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdimethyl,
10 Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldimethyl,
Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdichlorid,
Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldichlorid,
Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdimethyl,
Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldimethyl,
15 Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdichlorid,
Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldichlorid,
Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdimethyl,
Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldimethyl,
Diphenyl-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdichlorid,
20 Diphenyl-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldichlorid,
Diphenyl-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdimethyl,
Diphenyl-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldimethyl,
Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphtenpalladiumdichlorid,
Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphtennickeldichlorid,
25 Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphtenpalladiumdimethyl,
Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphtennickeldimethyl,
1,1'-Dipyridylpalladiumdichlorid,
1,1'-Dipyridylnickeldichlorid,
1,1'-Dipyridylpalladiumdimethyl oder
30 1,1'-Dipyridylnickeldimethyl.

Besonders geeignete Verbindungen (IIe) sind solche, die in J. Am. Chem. Soc. 120, S. 4049 ff. (1998), J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, 849 beschrieben sind. Als bevorzugte Komplexe mit Liganden (IIe) lassen sich 2,6-Bis(imino)pyridyl-Komplexe der Übergangsmetalle Fe, Co, Ni, Pd oder Pt, insbesondere Fe einsetzen.

Als Organoübergangsmetallverbindung A) können auch Iminophenolat-Komplexe verwendet werden, wobei die Liganden beispielsweise ausgehend von substituierten oder unsubstituierten Salicylaldehyden und primären Aminen, insbesondere substituierten oder unsubstituierten Arylami-

nen, hergestellt werden. Auch Übergangsmetallkomplexe mit Pi-Liganden, die im Pi-System ein oder mehrere Heteroatome enthalten, wie beispielsweise der Boratabenzolligand, das Pyrrolylanion oder das Phospholyanion, lassen sich als Organoübergangsmetallverbindungen A) einsetzen.

5

Erfindungsgemäß geeignete Übergangsmetallverbindungen A) sind außerdem substituierte Monocyclopentadienyl-, Monoindenyl-, Monofluorenyl- oder Heterocyclopentadienylkomplexe von Chrom, Molybdän oder Wolfram, wobei mindestens einer der Substituenten am Cyclopentadienylring eine rigide, nicht nur ausschließlich über sp^3 hybridisierte Kohlenstoff- oder Silicium-Atome gebundene Donorfunktion trägt. Die direkteste Verknüpfung zur Donorfunktion enthält dazu mindestens ein sp oder sp^2 hybridisiertes Kohlenstoffatom, bevorzugt ein bis drei sp^2 hybridisierte Kohlenstoffatome. Bevorzugt enthält die direkte Verknüpfung eine ungesättigte Doppelbindung, einen Aromaten oder bildet mit dem Donor ein partiell ungesättigtes oder aromatisches heterocyclisches System aus.

15

Der Cyclopentadienylring kann bei diesen Übergangsmetallverbindungen auch ein Heterocyclopentadienyl-Ligand sein, d.h. mindestens ein C-Atom kann auch durch ein Heteroatom aus der Gruppe 15 oder 16 ersetzt sein. In diesem Fall ist bevorzugt ein C_5 -Ring-Kohlenstoffatom durch Phosphor ersetzt. Insbesondere ist der Cyclopentadienylring mit weiteren Alkylgruppen substituiert, welche auch einen fünf oder sechsgliedrigen Ring bilden können, wie z.B. Tetrahydroindenyl, Indenyl, Benzindenyl oder Fluorenyl.

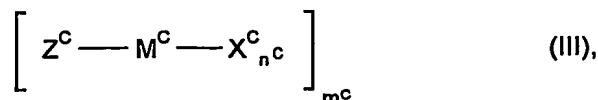
20

Als Donor kommen ein Element der 15. oder 16. Gruppe des Periodensystems enthaltende neutrale funktionelle Gruppen, z.B. Amin, Imin, Carboxamid, Carbonsäureester, Keton (Oxo), Ether, Thioketon, Phosphin, Phosphit, Phosphinoxid, Sulfonyl, Sulfonamid, oder unsubstituierte, substituierte oder kondensierte, partiell ungesättigte heterocyclische oder heteroaromatische Ringsysteme in Betracht.

25

Bevorzugt werden hierbei substituierte Monocyclopentadienyl-, Monoindenyl-, Monofluorenyl- oder Heterocyclopentadienylkomplexe der allgemeinen Formel (III)

30



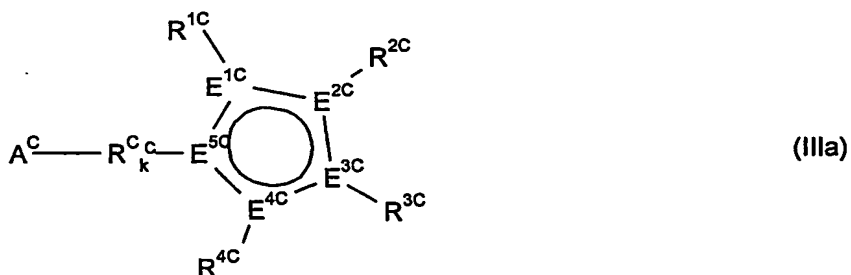
35

eingesetzt, worin

M^C Chrom, Molybdän oder Wolfram bedeutet und

40

Z^C durch die folgende allgemeine Formel (IIIa)



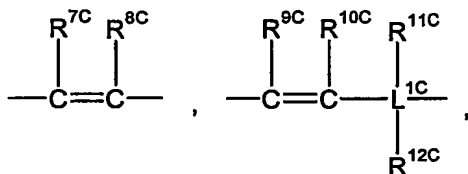
10 beschrieben ist, worin die Variablen folgende Bedeutung besitzen:

$E^{1C} - E^{5C}$ Kohlenstoff oder, für maximal ein Atom E^{1C} bis E^{5C} , Phosphor oder Stickstoff,

15 A^C $-NR^{5C}R^{6C}$, $-PR^{5C}R^{6C}$, $-OR^{5C}$, $-SR^{5C}$ oder ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, partiell ungesättigtes heterocyclisches oder heteroaromatisches Ringsystem,

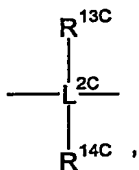
R^C eine der folgenden Gruppen:

20



und zusätzlich, falls A^C ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, partiell ungesättigtes heterocyclisches oder heteroaromatisches Ringsystem ist, auch

30



35

wobei

L^{1C} , L^{2C} Silicium oder Kohlenstoff bedeutet,

40

- k^C 1 oder, wenn A^{1C} ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, partiell ungesättigtes heterocyclisches oder heteroaromatisches Ringsystem ist, auch 0 ist,
- 5 X^C unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, $-NR^{15C}R^{16C}$, $-OR^{15C}$, $-SR^{15C}$, $-SO_3R^{15C}$, $-OC(O)R^{15C}$, $-CN$, $-SCN$, β -Diketonat, $-CO$, BF_4^- , PF_6^- oder sperrige nichtkoordinierende Anionen bedeuten,
- 10 $R^{1C} - R^{16C}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, SiR^{17C}_3 , wobei die organischen Reste R^{1B} - R^{16B} auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei geminale oder vicinale Reste R^{1C} - R^{16C} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,
- 15 R^{17C} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, und je zwei geminale Reste R^{17C} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,
- 20 n^C 1, 2 oder 3 und
- m^C 1, 2 oder 3 bedeuten.

Als Übergangsmetall M^C kommt insbesondere Chrom in Betracht.

- 25 Beispiele für Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (III) sind

- 1-(8-Chinoly)-2-methyl-4-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,
1-(8-Chinoly)-3-isopropyl-5-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,
1-(8-Chinoly)-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,
30 1-(8-Chinoly)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,
1-(8-Chinoly)tetrahydroindenylchrom(III)dichlorid,
1-(8-Chinoly)indenylchrom(III)dichlorid,
1-(8-Chinoly)-2-methylindenylchrom(III)dichlorid,
1-(8-Chinoly)-2-isopropylindenylchrom(III)dichlorid,
35 1-(8-Chinoly)-2-ethylindenylchrom(III)dichlorid,
1-(8-Chinoly)-2-tert.butylindenylchrom(III)dichlorid,
1-(8-Chinoly)benzindenylchrom(III)dichlorid,
1-(8-Chinoly)-2-methylbenzindenylchrom(III)dichlorid,
1-(8-(2-Methylchinoly))-2-methyl-4-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,

- 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-(2-Methylchinolyl))tetrahydroindenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-(2-Methylchinolyl))indenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-methylindenylchrom(III)dichlorid,
 5 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-isopropylindenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-ethylindenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-tert.butylindenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-(2-Methylchinolyl))-benzindenylchrom(III)dichlorid oder
 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-methylbenzindenylchrom(III)dichlorid.

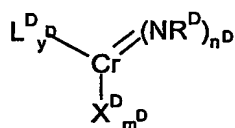
10

Die Herstellung funktioneller Cyclopentadienyl-Liganden ist seit langer Zeit bekannt. Verschiedene Synthesewege für diese Komplexliganden werden z.B. von M. Enders et. al. in Chem. Ber. (1996), 129, 459-463 oder P. Jutzi und U. Siemeling in J. Orgmet. Chem. (1995), 500, 175-185 beschrieben.

15

Die Metallkomplexe, insbesondere die Chromkomplexe, lassen sich auf einfache Weise erhalten, wenn man die entsprechenden Metallsalze wie z.B. Metallchloride mit dem Ligandanion umsetzt (z.B. analog zu den Beispielen in DE-A 197 10 615).

- 20 Erfindungsgemäß geeignete Übergangsmetallverbindungen A) sind außerdem Imidochromverbindungen der allgemeinen Formel (IV),



(IV)

25

worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 30 R^{D} $\text{R}^{\text{1D}}\text{C}=\text{NR}^{\text{2D}}$, $\text{R}^{\text{1D}}\text{C}=\text{O}$, $\text{R}^{\text{1D}}\text{C}=\text{O}(\text{OR}^{\text{2D}})$, $\text{R}^{\text{1D}}\text{C}=\text{S}$, $(\text{R}^{\text{1D}})_2\text{P}=\text{O}$, $(\text{OR}^{\text{1D}})_2\text{P}=\text{O}$, $\text{SO}_2\text{R}^{\text{1D}}$, $\text{R}^{\text{1D}}\text{R}^{\text{2D}}\text{C}=\text{N}$, $\text{NR}^{\text{1D}}\text{R}^{\text{2D}}$ oder $\text{BR}^{\text{1D}}\text{R}^{\text{2D}}$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Cycloalkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{20}\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{20}\text{-Aryl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{40}\text{-Alkylaryl}$, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^{1D} und R^{2D} auch inerte Substituenten tragen können,
- 35 X^{D} unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, $-\text{NR}^{\text{3D}}\text{R}^{\text{4D}}$, $-\text{NP}(\text{R}^{\text{3D}})_3$, $-\text{OR}^{\text{3D}}$, $-\text{OSi}(\text{R}^{\text{3D}})_3$, $-\text{SO}_3\text{R}^{\text{3D}}$, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{\text{3D}}$, $\beta\text{-Diketonat}$, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,

40

$R^{1D} - R^{4D}$ unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, C_7-C_{40} -Alkylaryl, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^{1D} bis R^{4D} auch inerte Substituenten tragen können,

5 n^D 1 oder 2,

m^D 1, 2 oder 3 ist, wobei m^{1D} entsprechend der Wertigkeit von Cr den Wert aufweist, bei dem der Metallocenkomplex der allgemeinen Formel (IV) ungeladen vorliegt,

10 L^D ein neutraler Donor und

y^D 0 bis 3.

Solche Verbindungen und deren Herstellung sind z.B. in der WO 01/09148 beschrieben.

15

Weitere geeignete Organoübergangsmetallverbindungen A) sind Übergangsmetallkomplexe mit einem dreizähligen macrocyclischen Liganden wie

[1,3,5-Tri(methyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid,

[1,3,5-Tri(ethyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid,

20 [1,3,5-Tri(octyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid,

[1,3,5-Tri(dodecyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid und

[1,3,5-Tri(benzyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid,

25 Als Komponente A) können auch Mischungen verschiedener Organoübergangsmetallverbindungen eingesetzt werden.

Weiterhin wird bei der Herstellung des Katalysatorfeststoffs als Komponente B) mindestens eine Organometallverbindung eingesetzt.

30 Geeignete Organometallverbindungen B) sind solche der allgemeinen Formel (V),



in der

35

M^1 ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der 13. Gruppe des Periodensystems, d.h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

40

R^1 Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Halogen- C_1 - C_{10} -Alkyl, Halogen- C_6 - C_{15} -Aryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_1 - C_{10} -Alkoxy oder Halogen- C_7 - C_{40} -Alkylaryl, Halogen- C_7 - C_{40} -Arylalkyl oder Halogen- C_1 - C_{10} -Alkoxy,

5 R^2 und R^3 Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Halogen- C_1 - C_{10} -Alkyl, Halogen- C_6 - C_{15} -Aryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_1 - C_{10} -Alkoxy oder Halogen- C_7 - C_{40} -Alkylaryl, Halogen- C_7 - C_{40} -Arylalkyl oder Halogen- C_1 - C_{10} -Alkoxy,

r eine ganze Zahl von 1 bis 3

10

und

s und t ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe $r+s+t$ der Wertigkeit von M^1 entspricht.

15

Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel (V) sind diejenigen bevorzugt, in denen

M^1 Lithium, Bor, Magnesium oder Aluminium bedeutet und

20 R^1 , R^2 und R^3 für C_1 - C_{10} -Alkyl stehen.

Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel (V) sind n-Butyllithium, n-Butyl-n-octylmagnesium, n-Butyl-n-heptylmagnesium, Triphenylaluminium, Triisoprenaluminium, Tri-n-octylaluminium, Tri-n-hexylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-iso-butylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-iso-propylaluminium, Triethylaluminium, Trispentafluorphenylboran und Trimethylaluminium und Mischungen davon.

25

Es können auch Mischungen verschiedener Metallverbindungen der Formel (V) eingesetzt werden.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Katalysatorfeststoffe zur Olefinpolymerisation wird als Komponente B) eine Mischung aus mindestens zwei unterschiedlichen Organometallverbindungen eingesetzt. Hierbei kann es sich um eine Mischung aus mindestens einer Aluminium enthaltenden Organometallverbindungen und mindestens einer Bor enthaltenden Organometallverbindungen handeln. Die Komponente B) kann jedoch auch mindestens zwei unterschiedliche Aluminium enthaltende Organometallverbindungen enthalten. Weiterhin können auch Mischungen unterschiedlicher Aluminium enthaltenden Organometallverbindungen zusammen mit Bor enthaltenden Organometallverbindungen als Komponente B) bei der Herstellung des Katalysatorfeststoffs eingesetzt werden.

40

Weiterhin ist es auch möglich, bei der Herstellung des Katalysatorfeststoffs die Komponente B) oder Teile der Komponenten B) portionsweise in mehreren Schritten zuzugeben, d.h. es kann eine mehrmalige Zugabe von einzelnen Organometallverbindungen oder Mischungen von Organometallverbindungen erfolgen. Man kann z.B. zunächst eine Organometallverbindung oder eine Mischungen von Organometallverbindungen mit einer der anderen Komponenten in Kontakt bringen, und dann diese Mischung mit den weiteren Komponenten zusammengeben, wobei auch eine oder mehrere der anderen Komponenten mit einer oder mehreren der Organometallverbindungen vorbehandelt worden sein kann. Möglich ist jedoch beispielsweise auch eine mehrmalige Zugabe einer oder mehrerer der Organometallverbindungen zu der Gesamtmischung.

Als Komponente C) wird zur Herstellung des Katalysatorfeststoffs mindestens eine organische Verbindung eingesetzt, die mindestens eine aktiven Wasserstoff enthaltende funktionelle Gruppe enthält. Beispiele für geeignete funktionelle Gruppen sind Hydroxylgruppen, primäre und sekundäre Aminogruppen, Mercaptogruppen, Silanolgruppen, Carboxylgruppen, Amidogruppen oder Imidogruppen, wobei Hydroxylgruppen bevorzugt sind.

Bevorzugte Verbindungen C) sind insbesondere solche der allgemeinen Formel



worin

A ein Atom der 13., 14. oder 15. Hauptgruppe des Periodensystems oder eine aus 2 bis 20 Kohlenstoffatomen bestehende Gruppierung, vorzugsweise ein Atom der 13. Hauptgruppe des Periodensystems, insbesondere Bor oder Aluminium, oder ein teilweise oder vollständig halogenierte C₁-C₂₀-Alkyl- oder C₆-C₄₀-Aryl-Gruppierung ist und besonders bevorzugt für ein Atom der 13. Hauptgruppe des Periodensystems, bevorzugt Bor oder Aluminium und insbesondere Bor steht,

R⁴ gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl steht oder R⁴ eine OSiR₃⁵-Gruppe ist, worin

R⁵ gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, Halogen C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl bedeutet,

und R^4 bevorzugt für Wasserstoff, Halogen, C_6-C_{14} -Aryl, C_6-C_{14} -Halogenaryl, C_1-C_{14} -Alkyl, C_1-C_{14} -Halogenalkyl, C_7-C_{30} -Arylalkyl, C_7-C_{30} -Halogenarylalkyl, C_7-C_{30} -Alkylaryl oder C_7-C_{30} -Halogenalkylaryl und

5

besonders bevorzugt für C_6-C_{10} -Aryl, C_6-C_{10} -Halogenaryl, C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Halogenalkyl, C_7-C_{20} -Alkylaryl oder C_7-C_{20} -Halogenalkylaryl steht,

y

mindestens 1 ist und bevorzugt 1 bis 5, insbesondere 1 oder 2 und ganz besonders bevorzugt 1 bedeutet und

10 x

eine ganze Zahl von 0 bis 41 ist, wobei x besonders bevorzugt gleich 2 ist, wenn y 1 bedeutet, oder gleich 1 ist, wenn y 2 bedeutet.

Beispiele für bevorzugte Verbindung der Formel (VI) sind Borinsäuren der Formel $R^4_2B(OH)$ oder Boronsäuren der Formel $R^4B(OH)_2$.

15

Besonders bevorzugte Komponenten C) sind auch Verbindungen mit teilweise oder vollständig fluorierten Arylgruppierungen wie Pentafluorphenol oder Nonafluordiphenyl-1-ol oder Dihydroxooctafluordiphenyl. Solche Verbindungen C) können auch in Form eines Addukt mit 1 bis 10 Teilen Wasser eingesetzt werden. Bevorzugt handelt es sich dann um Verbindungen, die zwei

20 OH-Gruppen enthalten, beispielsweise 4,4'-Dihydroxyoctafluorodiphenyl-(s-H₂O), 1,2-Dihydroxyoctafluorodiphenyl-(s-H₂O), 1,8-Dihydroxyhexafluoronaphtalin-(s-H₂O) oder 1,2-Dihydroxyhexafluoronaphtalin-(s-H₂O), wobei s eine Zahl von 1 bis 10 ist.

Die als Komponente D) eingesetzten Lewis-Basen weisen in der Regel die Formel (VII) auf,

25



worin

30

R^6 , R^7 und R^8

gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_{20} -Alkyl-, C_1-C_{20} -Halogenalkyl-, C_6-C_{40} -Aryl-, C_6-C_{40} -Halogenaryl-, C_7-C_{40} -Alkylaryl- oder C_7-C_{40} -Arylalkyl-Gruppe, bevorzugt eine stehen und zwei Reste oder alle drei Reste R^6 , R^7 und R^8 über C_2-C_{20} -Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können,

35

M^2

ein Element der 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente ist

Bevorzugt sind R^6 , R^7 und R^8 C_1-C_{20} -Alkyl, C_6-C_{40} -Aryl oder C_7-C_{40} -Alkylaryl. Besonders bevorzugt ist mindestens ein Rest R^6 , R^7 und R^8 eine C_7-C_{40} -Arylalkyl-Gruppe, beispielsweise Benzyl.

40

M² ist bevorzugt Stickstoff oder Phosphor und insbesondere Stickstoff.

Beispiele für als Komponente D) eingesetzte Lewis-Base sind Methylamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin oder N,N-Dimethylcyclohexylamin. Besonders bevorzugte Lewis-Basen sind beispielsweise Benzylamin, N-Benzyl dimethylamin, N-Benzyl diethylamin, N-Benzylbutylamin, N-Benzyl-tert.-butylamin, N'-Benzyl-N,N-dimethylethylendiamin, N-Benzylethylendiamin, N-Benzylisopropylamin, N-Benzylmethylamin, N-Benzylethylamin, N-Benzyl-1-phenylethylamin, N-Benzyl-2-phenylethylamin oder N-Benzylpiperazin.

10

Als Komponente E) wird bei der Herstellung des Katalysatorfeststoffs ein Träger eingesetzt. Vorzugsweise werden feinteilige Träger verwendet, die ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerte Feststoff sein können. Insbesondere kann die Trägerkomponente E) ein poröser Träger wie Talk, ein Schichtsilikat, ein anorganisches Oxid oder ein feinteiliges Polymerpulver sein.

15

Als Träger geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Bevorzugt sind Oxide oder Mischoxide der Elemente Calcium, Aluminium, Silicium, Magnesium oder Titan sowie entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten oxidischen Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. ZrO₂ oder B₂O₃. Bevorzugte Oxide sind Siliciumdioxid, insbesondere in Form eines Kieselgels oder einer pyrogenen Kieselsäure, oder Aluminiumoxid. Ein bevorzugtes Mischoxid ist beispielsweise calciniertes Hydrotalcit.

20

Die verwendeten Trägermaterialien weisen vorzugsweise eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, bevorzugt von 50 bis 500 m²/g und insbesondere von 200 bis 400 m²/g und ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g, bevorzugt von 0,5 und 3,5 ml/g und insbesondere von 0,8 bis 3,0 ml/g auf. Die mittlere Partikelgröße der feinteiligen Träger liegt in der Regel im Bereich von 1 bis 500 µm, bevorzugt von 5 bis 350 µm und insbesondere von 10 bis 100 µm.

25

Der anorganische Träger kann einer thermischen Behandlung z.B. zur Entfernung von adsorbiertem Wasser unterzogen werden. Eine solche Trocknungsbehandlung wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 300°C, vorzugsweise von 100 bis 200°C durchgeführt, wobei die Trocknung bevorzugt unter Vakuum und/oder in einem Inertgasstrom, beispielsweise mit Stickstoff oder Argon, erfolgt. Der anorganische Träger kann auch calciniert werden, wobei dann durch eine Behandlung bei Temperaturen von 200 bis 1000°C die Konzentration der OH-Gruppen auf der Oberfläche eingestellt und gegebenenfalls die Struktur des Festkörpers verändert wird. Der Träger kann weiterhin chemisch behandelt werden, wobei übliche Trocknungsmittel wie Metallalkyle, bevorzugt Aluminiumalkyle, Chlorsilane oder SiCl₄, aber auch Methylalumoxan zum

30

35

40

Einsatz kommen können. Entsprechende Behandlungsmethoden werden zum Beispiel in WO 00/31090 beschrieben.

5 Das anorganische Trägermaterial kann auch chemisch modifiziert werden. Beispielsweise führt die Behandlung von Kieselgel mit NH_4SiF_6 zur Fluorierung der Kieselgeloberfläche oder die Behandlung von Kieselgelen mit Silanen, die stickstoff-, fluor- oder schwefelhaltige Gruppen enthalten, ergibt entsprechend modifizierte Kieselgeloberflächen.

10 Weitere mögliche Trägermaterialien sind feinteilige Polymerpulver, beispielsweise aus Polyolefinen wie Polyethylen oder Polypropylen oder aus Polystyrol. Sie sollten vorzugsweise vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösungsmittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- oder Trocknungsoperationen befreit werden. Es können auch funktionalisierte Polymerträger, z. B. auf Basis von Polystyrolen, eingesetzt werden, über deren funktionelle Gruppen, zum Beispiel Ammonium- oder Hydroxylgruppen, mindestens eine der Katalysatorkomponenten fixiert werden kann bzw. deren funktionelle Gruppen gleichzeitig als Komponenten C) oder D) wirken können.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Katalysatorfeststoffe erfolgt durch Kontaktieren der Komponenten A) bis E), ohne daß eine Aufarbeitung einer der zwischenzeitlich vorliegenden Mischungen durchgeführt wird. Unter einer Aufarbeitung ist hierbei insbesondere das Isolieren einer Zwischenstufe zu verstehen, d.h. es muß ein Trennungsschritt durchgeführt werden, bei dem ein oder mehrere Bestandteile einer Reaktionsmischung von anderen Bestandteilen der Mischung separiert werden, beispielsweise durch Filtrieren, Waschen, Abdestillieren oder Trocknen.

25 Üblicherweise erfolgt die Zusammengabe der Komponenten in Gegenwart eines organischen Lösemittels, in dem der Träger, die Umsetzungsprodukte des Trägers bzw. der entstehende Katalysatorfeststoff suspendiert sind. Geeignete Lösemittel sind aromatische oder aliphatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie o-Dichlorbenzol.

35 Die Reihenfolge des Zusammengebens der Komponenten ist beliebig. Es können alle Komponenten einzeln nacheinander zugegeben werden. Es ist auch möglich, daß zunächst einzelne Komponenten miteinander gemischt werden und dann diese Mischungen mit anderen Mischungen und/oder Einzelkomponenten in Kontakt gebracht werden.

Eine bevorzugte Vorgehensweise bei der Kontaktierung besteht darin, die organische Verbindung mit mindestens einer aktiven Wasserstoff enthaltenden funktionellen Gruppe C) zunächst mit der

Organometallverbindung B), mit einer Teilmenge der Organometallverbindung B) oder, beim Einsatz einer Mischung unterschiedlicher Organometallverbindungen, mit mindestens einem der Bestandteile der Komponente B) in Kontakt zu bringen und dann zu dieser Mischung die weiteren Komponenten zuzugeben oder diese Mischung zu einer Mischung von einigen oder allen weiteren Komponenten hinzuzufügen und anschließend gegebenenfalls die restlichen Bestandteile dazugeben.

In einer alternativen bevorzugten Vorgehensweise wird die Organometallverbindung B), eine Teilmenge der Organometallverbindung B) oder, beim Einsatz einer Mischung unterschiedlicher Organometallverbindungen, mindestens einer der Bestandteile der Komponenten B) der Reaktionsmischung vor der Komponente C) zugesetzt. Die Zugabe der Komponente C) kann, muß aber nicht, direkt im Anschluß an die Zugabe der Komponenten B) erfolgen.

Die Zusammengabe der Komponenten erfolgt in der Regel bei Temperaturen im Bereich von -20°C bis 150°C und bevorzugt im Bereich von 0°C bis 80°C. Wenn bei der Kontaktierung der Komponenten nicht alle gleichzeitig zusammengegeben werden, kann die Temperatur bei den einzelnen Schritten der Zusammengabe jeweils gleich sein. Die Temperatur der einzelnen Schritte können sich jedoch auch unterscheiden.

Die Zeit, die man die in Kontakt gebrachten Komponenten miteinander reagieren läßt, beträgt in der Regel von 1 Minute bis 48 Stunden. Bevorzugt sind Reaktionszeiten von 10 Minuten bis 6 Stunden. Wenn die Kontaktierung der Komponenten schrittweise erfolgt, betragen die Reaktionszeiten für die einzelnen Schritte üblicherweise von 1 Minute bis 6 Stunden und bevorzugt von 10 Minuten bis 2 Stunden.

Das Molverhältnis von Lewis-Base D) zu funktionellen Gruppen mit aktivem Wasserstoff der Verbindungen C) beträgt bevorzugt von 0,05:1 bis 4:1, insbesondere von 0,1:1 bis 2:1.

Das Molverhältnis von Organoübergangsmetallverbindung A) zu funktionellen Gruppen mit aktivem Wasserstoff der Verbindungen C) beträgt bevorzugt von 1:0,1 bis 1:1000 insbesondere von 1:1 bis 1:100.

Das nach der Zusammengabe der einzelnen Komponenten vorliegende Reaktionsprodukt kann ein Feststoff, ein feuchter Feststoff oder eine Suspension sein. Dieses Reaktionsprodukt kann als solches, gegebenenfalls mit weiteren Bestandteilen des Katalysatorsystems, zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden. Üblicherweise wird das Reaktionsprodukt weiter aufgearbeitet, vorzugsweise durch Trocknen des Feststoffs. Bei Vorliegen einer Suspension kann der Feststoff vorher zusätzlich, beispielsweise durch Filtration, von der flüssigen Phase abgetrennt werden. Die Trocknung erfolgt in der Regel bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur. Bevorzugt wird

bei der Trocknung ein Vakuum angelegt. Der getrocknete Katalysatorfeststoff kann als solcher oder resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden.

- Es ist weiterhin möglich, den Katalysatorfeststoff zunächst mit α -Olefinen, bevorzugt linearen C_2 - C_{10} -1-Alkene und insbesondere mit Ethylen oder Propylen vorzupolymerisieren und dann den resultierenden vorpolymerisierten Katalysatorfeststoff bei der eigentlichen Polymerisation zu verwenden. Üblicherweise liegt das Massenverhältnis von bei der Vorpolymerisation eingesetztem Katalysatorfeststoff zu hinzupolymerisiertem Monomer im Bereich von 1:0,1 bis 1:200.
- 10 Weiterhin kann als Additiv während oder nach der Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems eine geringe Menge eines Olefins, bevorzugt eines α -Olefins, beispielsweise Vinylcyclohexan, Styrol oder Phenyl dimethylvinylsilan, als modifizierende Komponente, ein Antistatikum oder eine geeignete inerte Verbindung wie eine Wachs oder Öl zugesetzt werden. Das molare Verhältnis von Additiven zu Organoübergangsmetallverbindung A) beträgt dabei üblicherweise
- 15 von 1:1000 bis 1000:1, bevorzugt von 1:5 bis 20:1.

- Die Polymerisation kann in bekannter Weise in Masse, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium in den üblichen, für die Polymerisation von Olefinen verwendeten Reaktoren durchgeführt werden. Sie kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich in einer
- 20 oder mehreren Stufen erfolgen. Es kommen Lösungsverfahren, Suspensionsverfahren, gerührte Gasphasenverfahren oder Gasphasenwirbelschichtverfahren in Betracht. Als Lösungsmittel oder Suspensionsmittel können inerte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise iso-Butan, oder aber die Monomeren selbst verwendet werden.

- 25 Die Polymerisationen kann bei Temperaturen im Bereich von -60 bis 300°C und Drücken im Bereich von 0,5 bis 3000 bar durchgeführt werden. Bevorzugt sind Temperaturen im Bereich von 50 bis 200°C , insbesondere von 60 bis 100°C , und Drücke im Bereich von 5 bis 100 bar insbesondere von 15 bis 70 bar. Die mittleren Verweilzeiten betragen dabei üblicherweise von 0,5 bis 5 Stunden, bevorzugt von 0,5 bis 3 Stunden. Es können bei der Polymerisation auch Molmassen-
- 30 regler, beispielsweise Wasserstoff, oder übliche Zuschlagstoffe wie Antistatika mitverwendet werden.

- Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Katalysatorfeststoffen zur Olefinpolymerisation zeichnet sich dadurch aus, daß es wenig aufwendig ist und keine oder nur wenige Reinigungsschritte erfordert. Das Verfahren ermöglicht es, mit einer reduzierten Menge an teuren Einsatzstoffen wie borhaltigen Verbindungen oder Übergangsmetallverbindungen Katalysatorfeststoffe mit einer guten Polymerisationsaktivität herzustellen. Weiterhin ermöglicht es auch, Katalysatorfeststoffe mit einer erhöhten Polymerisationsaktivität herzustellen.
- 35

Beispiele

Beispiel 1

5 30 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)indenyl)zirkoniumdichlorid, 0,15 ml Triethylaluminium und 0,26 ml einer 20 gew.-%igen Lösung von Triisobutylaluminium in einem hochsiedenden entaromatisierten Kohlenwasserstoff-Gemisch wurden in 20 ml Toluol suspendiert und bei 50°C bis zum Erhalt einer klaren Lösung gerührt. Anschließend wurde die gelbe Lösung auf Raumtemperatur gebracht und mit 0,69 ml einer 20 gew.-%igen Lösung von Trimethylaluminium in einem hochsiedenden entaromatisierten Kohlenwasserstoff-Gemisch und 1 g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure versetzt. Nach einer Stunde Rühren erfolgte die Zugabe von 0,1 ml Dimethylbenzylamin und nach weiteren 30 min Rühren die Zugabe von 2 g Kieselgel (XPO 2107 der Fa. Grace). Nach 1 h weiteren Rührens wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei 50°C abdestilliert. Es ergaben sich 3,09 g eines lachsfarbenen, fließfähigen Pulvers.

15

Beispiel 2

Ein trockener 2 l-Reaktor wurde zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und dann mit 1,5 l flüssigem Propylen gefüllt. Dazu wurden 3 ml einer 20 gew.-%igen Lösung von Triisobutylaluminium in einem hochsiedenden entaromatisierten Kohlenwasserstoff-Gemisch zugegeben und es wurde 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden 250 mg des im Beispiel 1 hergestellten Katalysatorsystems in 20 ml Heptan suspendiert, und über eine Schleuse in den Reaktor gegeben, wobei mit 15 ml Heptan nachgespült wurde. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 65°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Es resultierten 450 g pulverförmiges Polypropylen. Dies entspricht einer Produktivität von 1,8 kg PP/g Katalysatorfeststoff bzw. einer Aktivität von 2,4 kg PP/mmol B oder 158 kg PP/mmol Zr x h. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder am Rührer.

25

Beispiel 3

30

0,69 ml Trimethylaluminium wurden in 10 ml Toluol vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 1 g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure versetzt. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurden 0,1 ml Dimethylbenzylamin zugegeben und es wurde weitere 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 30 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)indenyl)-zirkoniumdichlorid, 0,15 ml Triethylaluminium und 0,26 ml Triisobutylaluminium in 20 ml Toluol zugesetzt. Nach 15 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurden 2,5 g Kieselgel (XPO 2107 der Fa. Grace) zugegeben und es wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei 50°C abdestilliert. Es ergaben sich 3,57g eines lachsroten, fließfähigen Pulvers.

40

Beispiel 4

Ein trockener 16 l-Reaktor wurde zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und dann mit 10 l flüssigem Propylen gefüllt. Dazu wurden 6 ml einer 20 gew.-%igen Lösung von Triisobutylaluminium in einem hochsiedenden entaromatisierten Kohlenwasserstoff-Gemisch zugegeben und es wurde 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden 5 NL Wasserstoff zudosiert und es wurde erneut 15 Minuten gerührt. 250 mg des im Beispiel 3 hergestellten Katalysatorsystems wurden in 20 ml Heptan suspendiert, und über eine Schleuse in den Reaktor gegeben, wobei mit 15 ml Heptan nachgespült wurde. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 65°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Es resultierten 2,1 kg pulverförmiges Polypropylen. Dies entspricht einer Produktivität von 8,4 kg PP/g Katalysatorfeststoff bzw. einer Aktivität von 11 kg PP/mmol B oder 740 kg PP/mmol Zr x h. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder am Rührer.

Beispiel 5

1,5 g Kieselgel (XPO 2107 der Fa. Grace) wurden in 20 ml Toluol suspendiert. Danach wurden zuerst 0,15 ml einer 20 gew.-%igen Lösung von Triethylaluminium und 0,26 ml einer 20 gew.-%igen Lösung von Triisobutylaluminium in einem hochsiedenden entaromatisierten Kohlenwasserstoff-Gemisch zugegeben, dann 30 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butylphenyl)indenyl)zirkonumdichlorid und 0,2 ml Dimethylbenzylamin. Danach wurde auf 50°C erwärmt und bis zum Erhalt einer klaren Lösung gerührt. Bei Raumtemperatur erfolgte die Zugabe einer Mischung von 1 g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure, 0,69 ml einer 20 gew.-%igen Lösung von Trimethylaluminium in einem hochsiedenden entaromatisierten Kohlenwasserstoff-Gemisch und 10 ml Toluol. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei 50°C abdestilliert. Es ergaben sich 2,37 g eines lachsfarbenen, fließfähigen Pulvers.

Beispiel 6

Ein trockener 2 l-Reaktor wurde zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und dann mit 1,5 l flüssigem Propylen gefüllt. Dazu wurden 3 ml einer 20 gew.-%igen Lösung von Triisobutylaluminium in einem hochsiedenden entaromatisierten Kohlenwasserstoff-Gemisch zugegeben und es wurde 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden 250 mg des im Beispiel 5 hergestellten Katalysatorsystems in 20 ml Heptan suspendiert, und über eine Schleuse in den Reaktor gegeben, wobei mit 15 ml Heptan nachgespült wurde. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 65°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Es resultierten 169 g pulverförmiges Polypropylen. Dies entspricht einer Produktivität von 0,7 kg PP/g Katalysatorfeststoff bzw. einer Aktivität von 0,6 kg PP/mmol B oder 40 kg PP/mmol Zr x h. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder am Rührer.

Vergleichsbeispiel A

5 ml Trimethylaluminium (2 M in Toluol, 10 mmol) wurden in 45 ml Toluol vorgelegt. Bei -10°C wurden zu dieser Lösung eine Lösung von 6.92 g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (20 mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten langsam zugegeben. Es wurde 0,5 Stunden bei -10°C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wurde über eine G4-Fritte filtriert. 2 g Kieselgel (XPO 2107 der Fa. Grace) wurden in 30 ml Toluol suspendiert und hierzu wurden bei Raumtemperatur 0,48 ml N,N-Dimethylbenzylamin zugegeben. Es wurde auf 0°C gekühlt und über einen Tropftrichter 40 ml der oben hergestellten Lösung zugegeben. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 3 Stunden gerührt. Die Suspension wurde dann filtriert und mit Pentan gewaschen. Der Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultierten 4,01 g eines weißen Trägermaterials.

Zu eine Lösung von 7 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid (10 mmol) in 5 ml Toluol wurden 0,02 ml Trimethylaluminium (2 M in Toluol, 40 µmol) gegeben und es wurde 40 Minuten gerührt. Anschließend wurden bei Raumtemperatur 0,44 g des zuvor hergestellten Trägers zugegeben. Die Katalysatorlösung wurde 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultierte ein orange-farbenes, freifließendes Pulver.

20

Vergleichsbeispiel B

Ein trockener 2 l-Reaktor wurde zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und dann mit 1,5 l flüssigem Propylen gefüllt. Dazu wurden 3 ml einer 20 gew.-%igen Lösung von Triisobutylaluminium in einem hochsiedenden entaromatisierten Kohlenwasserstoff-Gemisch zugegeben und es wurde 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden das in Vergleichsbeispiel 1 hergestellte Katalysatorsystem (440 mg) in 20 ml Heptan suspendiert und über eine Schleuse in den Reaktor gegeben, wobei mit 15 ml Heptan nachgespült wurde. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 65°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Es resultierten 255 g pulverförmiges Polypropylen. Dies entspricht einer Produktivität von 0,6 kg PP/g Katalysatorfeststoff bzw. einer Aktivität von 0,56 kg PP/mmol B oder 25,5 kg PP/mmol Zr n x h Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder am Rührer.

Der Vergleich von Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 2 zeigt, daß es mittels der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme gelingt, ausgehend von den gleichen Einsatzstoffen mit einer geringeren Menge an Katalysatorfeststoff und insbesondere mit einer deutlich geringeren Mengen an Metallocen und Organoborverbindung eine größere Menge an Polypropylen zu herzustellen, d.h. eine verbesserte Produktivität zu erreichen.

40

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorfeststoffs zur Olefinpolymerisation, erhältlich durch Kontaktieren von

5

A) mindestens einer Organoübergangsmetallverbindung,

B) mindestens einer Organometallverbindung,

10

C) mindestens einer organischen Verbindung mit mindestens einer aktiven Wasserstoff enthaltenden funktionellen Gruppe,

D) mindestens einer Lewis-Base und

15

E) mindestens einem Träger,

dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten in beliebiger Reihenfolge zusammengegeben werden, ohne daß eine Aufarbeitung einer der zwischenzeitlich vorliegenden Mischungen durchgeführt wird.

20

2. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorfeststoffs zur Olefinpolymerisation nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B) eine Mischung aus mindestens zwei unterschiedlichen Organometallverbindungen eingesetzt wird.

25

3. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorfeststoffs zur Olefinpolymerisation nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B) eine Mischung aus mindestens einer Aluminium enthaltenden Organometallverbindungen und mindestens einer Bor enthaltenden Organometallverbindungen eingesetzt wird.

30

4. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorfeststoffs zur Olefinpolymerisation nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) mindestens zwei unterschiedliche Aluminium enthaltende Organometallverbindungen enthält.

35

5. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorfeststoffs zur Olefinpolymerisation nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die aktiven Wasserstoff enthaltenden funktionellen Gruppen der Komponente C) Hydroxylgruppen sind.

40

6. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorfeststoffs zur Olefinpolymerisation nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylgruppen an ein Element der 13., 14. oder 15. Hauptgruppe des Periodensystems gebunden sind.
- 5 7. Verwendung eines nach den Ansprüchen 1 bis 6 hergestellten Katalysatorfeststoffs zur Polymerisation von Olefinen.
8. Katalysatorfeststoff erhältlich durch ein Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6.
- 10 9. Katalysatorsystem enthaltend mindestens einen Katalysatorfeststoff nach Anspruch 8.
10. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysatorfeststoff nach Anspruch 8 einsetzt.

15

20

25

30

35

40

Verfahren zur Herstellung geträgerter Katalysatorsysteme

Zusammenfassung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorfeststoffs zur Olefinpolymerisation, erhältlich durch Kontaktieren von

A) mindestens einer Organoübergangsmetallverbindung,

10 B) mindestens einer Organometallverbindung,

C) mindestens einer organischen Verbindung mit mindestens einer aktiven Wasserstoff enthaltenden funktionellen Gruppe,

15 D) mindestens einer Lewis-Base und

E) mindestens einem Träger,

dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten in beliebiger Reihenfolge zusammengegeben
20 werden, ohne daß eine Aufarbeitung einer der zwischenzeitlich vorliegenden Mischungen durchgeführt wird. Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung des Katalysatorfeststoffs zur Olefinpolymerisation, Katalysatorfeststoffe erhältlich nach diesen Verfahren, Katalysatorsysteme enthaltend diese Katalysatorfeststoffe und Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, bei denen diese Katalysatorfeststoffe eingesetzt werden.

25

30

35

40

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.